

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 242 553 A1

4(51) A 01 N 31/14
A 01 N 31/16
A 01 N 33/20

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP A 01 N / 282 785 3 (22) 13.11.85 (44) 04.02.87

(71) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, 4400 Bitterfeld, Zörbiger Straße, DD
(72) Moll, Rainer, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Mühlstädt, Manfred, Prof. Dr. sc. Dipl.-Chem.; Schönenfelder, Dietmar, Dipl.-Chem.; Fieseler, Christine, Dipl.-Biol.; Müller, Wolfgang, Dr. rer. nat. Dipl.-Biochem.; Weber, Lutz, Dipl.-Chem., DD

(54) Fungizide Aryl-alkyl-ether

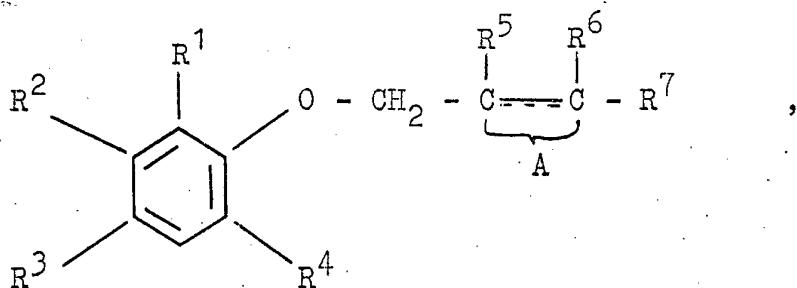
(57) Die Erfindung betrifft neue fungizide Mittel zur Bekämpfung von Phytophthora infestans, dem Erreger der Kraut- und Knollenfäule an Kartoffeln und der Braunfäule an Tomaten, sowie von Erysiphe graminis, dem Erreger des Echten Mehltaus an Getreide. Als Wirkstoffe finden neue Aryl-alkyl-ether Verwendung.

ISSN 0433-6461

5 Seiten

Erfindungsanspruch:

Fungizide Aryl-alkyl-ether zur Bekämpfung pilzlicher Schaderreger, vorzugsweise von Phytophthora infestans und Erysiphe graminis, gekennzeichnet dadurch, daß sie neben üblichen Hilfs- und Trägerstoffen als Wirkstoffe Verbindungen der allgemeinen Formel



in der

R¹ = H, Halogen, Nitro, Alkoxy (C₁–C₂), CHO, CO₂R², OCO₂R²,

R² = H, Alkyl (gesättigt oder ungesättigt, C₁–C₃),

R³ = H, Halogen, Nitro, Alkyl (C₁–C₃), Alkoxy (C₁–C₂)

R⁴ = H, Halogen, Alkoxy (C₁–C₃),

R⁵ = H, Halogen, Alkyl (C₁–C₄), Alkoxy (C₁–C₃),

R⁶ = H, Halogen, Alkyl (C₁–C₂),

R⁷ = H, Alkyl (C₁–C₂) und

A = Einfach- oder Doppelbindung bedeuten, enthalten.

Anwendungsbereich der Erfindung

Die Erfindung kann in der Landwirtschaft zur Bekämpfung pilzlicher Schaderreger an Nutzpflanzen verwendet werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Pilzliche Schaderreger führen auch in der modernen Landwirtschaft alljährlich zu erheblichen Verlusten, z.B. in Form von Qualitätsminderungen und Ertragseinbußen. So werden z.B. im Kartoffelanbau die Bestände bei entsprechenden Witterungsbedingungen durch Phytophthora infestans, den Erreger der Kraut- und Knollenfäule, befallen und ggf. stark geschädigt. Im Getreideanbau spielt beispielsweise der Befall durch Erysiphe graminis (Erreger des Getreidemehltaus) eine große Rolle. Trotz der Fortschritte in der Resistenzzüchtung und bei modernen Anbaumethoden ist die Anwendung von Fungiziden unerlässlich.

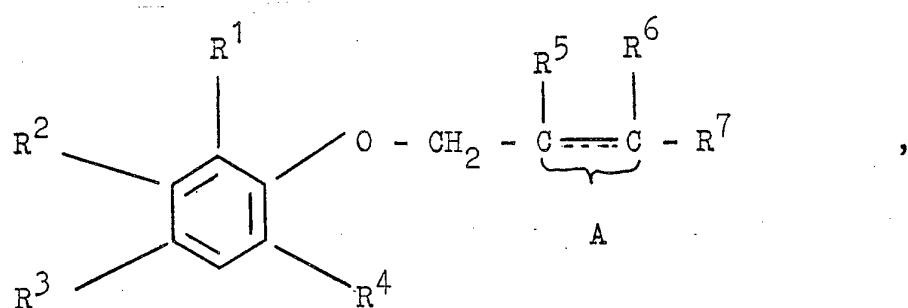
Zur Bekämpfung phytophatogener Pilze werden vorwiegend Schwefelpräparate und metallorganische Verbindungen, z.B. auf der Basis von Hg, Cu, Zn, Mn, Sn usw. verwendet. Die Mängel der bekannten Mittel liegen u.a. in ihrer erheblichen Warmblütertoxizität und der damit zusammenhängenden Rückstandsproblematik, der negativen Beeinflussung durch Witterungsfaktoren, einer unbefriedigenden Dauerwirkung mit einer oft mangelhaften Pflanzenverträglichkeit.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, neue fungizide Mittel zu entwickeln, die vor allem den Erreger der Kraut- und Knollenfäule der Kartoffel wirkungsvoll bekämpfen und die Nutzpflanzen nicht schädigen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht im Auffinden neuer fungizider Mittel auf der Basis von Aryl-alkyl-ethern. Diese Aufgabe wird erfundengemäß dadurch gelöst, daß die neuen fungiziden Mittel neben den üblichen Hilfs- und Trägerstoffen als Wirkstoffe Verbindungen der allgemeinen Formel



in der

R^1 = H, Halogen, Nitro, Alkoxy (C_1-C_2), CHO, CO_2R^2 , OCO_2R^2 ,
 R^2 = H, Alkyl (gesättigt oder ungesättigt, C_1-C_3),
 R^3 = H, Halogen, Nitro Alkyl (C_1-C_3), Alkoxy (C_1-C_2),
 R^4 = H, Halogen, Alkoxy (C_1-C_3),
 R^5 = H, Halogen, Alkyl (C_1-C_4), Alkoxy (C_1-C_3),
 R^6 = H, Halogen, Alkyl (C_1-C_2),
 R^7 = H, Alkyl (C_1-C_2) und
A = Einfach- oder Doppelbindung
bedeuten, enthalten.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe kann nach bekannten Verfahren erfolgen. Ein Teil der Verbindungen ist in der Literatur noch nicht beschrieben.

Darstellung nach Methode A^(1,2)

Eine Mischung von 1 Mol des entsprechenden Phenols, 1,1 Mol des entsprechenden Allylchlorids, 1 Mol Kaliumcarbonat (geglüht), 1 Mol Kaliumiodid und 300–350 ml Aceton wird 24 Std. unter Rückfluß gerührt. Nach dem Abkühlen gießt man auf ca. 500 ml Wasser, trennt die organische Phase ab und extrahiert die wäßrige Phase zweimal mit Petrolether (K_p 30–50°C). Die vereinigten organischen Phasen werden mit 10%iger Natronlauge bzw. mit Claisenscher Kalilaube phenolfrei gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und nach dem Abziehen des Lösungsmittels unter verminderter Druck destilliert. Fällt das Produkt als kristalline Substanz an, so saugt man von der wäßrigen Phase ab und kristallisiert aus Ethanol um.

Darstellung nach Methode B⁽¹⁾

Aus 600 ml Ethanol und 1 Mol Natrium stellt man eine Alkoholatlösung her, zu der man 1 Mol des entsprechenden Phenols in 200 ml Ethanol tropft. Dabei fällt das Phenolat sofort aus. Unter Röhren tropft man 1 Mol des entsprechenden Allylhalogenids zu und röhrt die Mischung 24 Std. unter Rückfluß. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei Methode A.

(1) Q. R. Bartz, R. F. Miller, R. Adams, J. Am. Chem. Soc. 1935, 57, 371

(2) F. Mauthner, J. Prakt. Chem. 1937, 148, 95

Darstellung des Kohlensäure-o-allylphenylether-ethylesters nach Methode C

30 g (0,2 Mol) Brenzkatechinmonoallylether (dargestellt nach Methode A), 22 g (0,2 Mol) Chlorkohlensäureethylester und 28 g (0,2 Mol) K_2CO_3 (wasserfrei) werden in 100 ml Aceton unter Röhren 5 Std. am Rückfluß erhitzt. Dann saugt man vom festen Rückstand ab und wäscht diesen mit Aceton. Die Acetonlösungen werden vereinigt, das Aceton im Vakuum im Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand mit Wasser versetzt und mit Ether mehrmals extrahiert. Die vereinigten Etherextrakte wäscht man mit 2n NaOH und dann mit Wasser. Nach dem Trocknen mit Na_2SO_4 und Abziehen des Ethers destilliert man den Rückstand im Vakuum.

Darstellung der alkoxybromierten Ether nach Methode D

0,1 Mol des entsprechenden Allylethers (dargestellt nach der Methode A) werden in 200 ml des entsprechenden Alkohols (wasserfrei) gelöst und 5 Tropfen konz. Schwefelsäure dazugegeben. Unter Röhren und Kühlung gibt man zu dieser Lösung 0,1 Mol (17,7 g) N-Brom-succinimid. Danach wird 5 Std. nachgerührt und über Nacht stehengelassen. Am nächsten Tag gießt man auf 1,5 l Wasser, schüttelt mehrmals mit n-Hexan aus. Die vereinigten Hexanextrakte werden mit $NaHCO_3$ -Lösung, mit $Na_2C_2O_4$ -Lösung und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 zieht man das Hexan im Rotationsverdampfer ab und fraktioniert den Rückstand im Vakuum.

Darstellung der dichlorierten Ether nach Methode E

Bei –30°C Kühlbadtemperatur werden 0,2 Mol des nach Methode A dargestellten Ethers in trockenem Tetrachlorkohlenstoff vorgelegt und unter Röhren 1 Std. ein Chlorgasstrom eingeleitet. Danach röhrt man eine weitere Stunde bei dieser Temperatur nach, lässt auf RT erwärmen und röhrt eine weitere Stunde. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer fraktioniert man das Rohprodukt im Vakuum.

Tabelle I: Erfindungsgemäße Wirkstoffe

Nr.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	R^7	Methode	Summenformel	K_p (Torr)
1(3)	NO_2	H	H	H	H	H	H	A	$C_9H_9NO_3$	[siehe Literatur (3)]
2	NO_2	H	H	H	Me	H	H	B	$C_{28}H_{11}NO_3$	65-66(0,2)
3	COOMe	H	H	H	Me	H	H	A	$C_{12}H_{14}O_3$	83(0,05)
4	CHO	H	H	H	Me	H	H	A	$C^{11}H_{12}O_2$	95-96(0,4)
5	OMe	H	H	H	H	Me	Me	A	$C_{12}H_{16}O_2$	78-80(0,3)
6	$OCOOEt$	H	H	H	H	H	H	C	$C_{12}H_{14}O_4$	91-92(0,25)
7(4)	Allyl	H	H	H	H	H	H	A	$C^{12}H_{14}O_2$	77-80(0,15)
8	H	H	Cl	H	Me	H	H	A	$C_{10}H_{11}ClO$	74(0,5)
9	H	H	OMe	H	Me	H	H	A	$C_{11}H_{14}O_2$	116-117(10)
10	H	H	Cl	H	Me	H	Cl	A	$C^{10}H_{10}Cl_2O$	120(2,0)
11	Br	H	Br	H	Me	H	H	B	$C_{10}H_{10}Br_2O$	165-170(0,35)
12	Br	H	NO_2	H	Me	H	H	B	$C_{10}H_{10}BrNO_3$	130(0,25)
13	Br	H	Me	H	Me	H	H	B	$C_{11}H_{13}BrO$	80-82(0,48)
14	Br	H	NO_2	H	-Bu	H	H	B	$C_{13}H_{16}BrNO_3$	175(1,0)
15	OMe	H	CHO	Me	Me	H	H	A	$C_{12}H_{14}O_3$	122,5(0,3)
16	OMe	H	H	Cl + H	H	Cl + H	E		$C_{10}H_{12}Cl_2O_2$	131(1,0)

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	Methode	Summenformel	Kp (Torr)
17	H	Me	H	H	Cl + H	H	Cl + H	E	C ₁₀ H ₁₂ Cl ₂ O	84-110(1,0)
18	H	H	Me	H	Cl + H	H	Cl + H	E	C ₁₀ H ₁₂ Cl ₂ O	130-140(1,0)
19	H	Me	Cl	H	Cl + H	H	Cl + H	E	C ₁₀ H ₁₁ Cl ₃ O	125(0,5)
20	H	H	H	H	MeO + H	H	Br + H	D	C ₁₀ H ₁₃ BrO ₂	79-80(0,05)
21	H	H	H	H	EtO + H	H	Br + H	D	C ₁₁ H ₁₅ BrO ₂	88-90(0,05)
22	Cl	H	Cl	Cl	Me	H	H	B	C ₁₀ H ₉ Cl ₃ O	108(1,0)

(3) L. Claisen, O. Eisleb, L. Ann. der Chemie 1913, 401, 59

(4) W.H. Perkin, V.M. Tríkojus, J. Chem. Soc. 1927, 1663

Es wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen eine sehr gute fungizide Wirksamkeit bei gleichzeitig guter Pflanzenverträglichkeit gegen Phytophthora infestans und Erysiphe graminis aufweisen. Die Warmblütotoxicität ist im Vergleich zu den metallorganischen Verbindung deutlich herabgesetzt, die Regenbeständigkeit verbessert, die Dauerwirkung ausreichend. Darüber hinaus weisen einige der erfindungsgemäßen Verbindungen zusätzlich eine Insektizide und nematizide Aktivität auf. Nachfolgende Ausführungsbeispiele dienen der Erläuterung der Erfindung.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Im in vivo-Test an Tomatenblättern konnte eine sehr gute Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Verbindungen gegen den Testpilz Phytophthora infestans nachgewiesen werden.

Intakte Blätter von Tomatenpflanzen wurden mit einer Spritzbrühe behandelt, die 0,1% Wirkstoff der genannten Verbindungen (durch Formulierung in eine mit Wasser emulgierbare oder suspendierbare Form gebracht) enthielt. Nach dem Antrocknen des Spritzbelags wurde mit dem Testpilz infiziert. Die Inkubation erfolgte bei 20°C und 96–100% relativer Luftfeuchte in einer Kammer. Der Blattbefall durch den Schadpilz wurde fünf Tage nach Infektion nach folgendem Boniturschema ermittelt. Die Phytotoxicität der Testsubstanz wurde ebenfalls bonitiert.

Boniturschema:

- 1 = starker Befall, vergleichbar mit unbehandelter Kontrolle
- 2 = mittlerer Befall
- 3 = geringer Befall
- 4 = kein Befall, Blatt gesund

Phytotoxicität

- 1 = Blatt stark geschädigt.
- 2 = mittlere Schädigung
- 3 = geringe Schädigung
- 4 = Blatt gesund

Die Resultate aus diesem Test sind in Tabelle II zusammengestellt. Als Boniturnote wird jeweils der Mittelwert aus drei Wiederholungen angegeben. Die Phytotoxicität wird in Klammern bei der jeweiligen Boniturnote mit vermerkt. Als Standard-Präparate wurden Ridomil und Maneb 80 eingesetzt. Fast alle geprüften Verbindungen erwiesen sich gegenüber Phytophthora infestans als wirksam.

Tabelle II

Hemmung des Wachstums von Phytophthora infestans auf Tomatenblättern durch die erfindungsgemäßen Mittel

Verbindung (Gem. Tab. I)	Boniturnoten (0,1 % Wirkstoff in der Spritzbrühe)
Ridomil	3,8 (4)
Maneb 80	3,9 (3)
1	4,0 (1)
2	4,0 (1)
3	3,7 (2)
4	3,7 (3)
5	3,7 (4)
6	3,7 (4)
7	4,0 (4)
8	3,0 (4)
9	4,0 (3)
10	4,0 (3)
11	4,0 (4)

Verbindung (gem. Tab. 1)	Boniturnoten (0,1% Wirkstoff in der Spritzbrühe)
12	4,0 (4)
13	3,4 (4)
14	4,0 (4)
15	4,0 (3)
16	3,7 (4)
17	3,7 (4)
18	3,7 (4)
19	4,0 (4)
20	3,0 (4)
21	4,0 (4)
22	4,0 (3)

Beispiel 2

Neben der Wirkung gegen *Phytophthora infestans* erwiesen sich einige erfindungsgemäße Verbindungen auch gegenüber *Erysiphe graminis* als aktiv.

Die Wirkung wurde analog zum *Phytophthora*-Test in einem in vivo-Test nachgewiesen, indem Haferpflanzen mit einer Spritzbrühe behandelt wurden, die 0,1% Wirkstoff formuliert enthielt und nach Antrocknen des Spritzbelags mit dem Testpilz *Erysiphe graminis* infiziert wurden. Der Befall der Haferpflanzen durch den Schadpilz wurde nach sieben Tagen nach dem gleichen Boniturschema wie für *Phytophthora infestans* ermittelt. Die Resultate sind in Tabelle III zusammengestellt. Phytotoxizitäten wurden nicht beobachtet. Als Standard fanden Morestan und Calixin Verwendung.

Tabelle III

Hemmung des Wachstums von *Erysiphe graminis* auf Haferpflanzen durch die erfindungsgemäßen Mittel

Verbindung (gem. Tab. 1)	Boniturnoten (0,1% Wirkstoff in der Spritzbrühe)
Morestan	3,7
Calixin	4,0
3	2,0
5	1,7
9	3,0
12	3,3
13	3,3
16	3,3
19	3,8